

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-111367

(43)Date of publication of application : 29.05.1986

(51)Int.Cl. C09C 1/42

C09B 67/08

C09C 1/28

// A61K 7/02

(21)Application number : 60-103390 (71)Applicant : POLA CHEM IND INC

(22)Date of filing : 15.05.1985 (72)Inventor : HORINO MASAOKI
OSATO YASUJI

(54) PRODUCTION OF COLORED EXTENDER PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compsn. having clear tone and excellent light resistance and long-term stability and useful as a coloring material, by mixing fine clay mineral powder, treated with an inorg. salt. with an aq. soln. of an acidic water-soluble dye.

CONSTITUTION: 10W100pts. at least one fine clay mineral powder having an average particle size of 2W15 μ , selected from among zeolite, bentonite, vaterite, nontronite, saponite, kaolin, nacrite, dickite, halloysite, agalmatolite and sericite, is mixed with 100W1,000pts. aq. soln. of 0.05W5N inorg. salt (e.g. CaCl₂) at 5W60°C. The mixture is stirred for 15minW3hr and the product is recovered by filtration washed with water and dried. 10W100pts.wt. resulting fine powder is added to 100W1,000pts. aq. soln. contg. 0.1W10% acidic water-soluble dye, and the mixture is mixed at 10W50°C for 5minW2hr,

washed with water and dried at 40W80°C to obtain a colored extender pigment compsn.
composed of 70W99.8wt% fine clay mineral powder, 0.1W15wt% inorg. salt and
0.05W15wt% dye.

.....
LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-111367

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月29日

C 09 C 1/42
C 09 B 67/08
C 09 C 1/28
// A 61 K 7/02

7102-4J
7433-4H
7102-4J
7306-4C

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 着色体質顔料組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭60-103390

⑰ 出 願 昭49(1974)4月16日

⑱ 特 願 昭49-43050の分割

⑲ 発 明 者 堀 野 政 章 大和市上草柳105番地の3

⑳ 発 明 者 大 郷 保 治 横浜市戸塚区汲沢町1376番地の12

㉑ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会 静岡市弥生町648番地
社

㉒ 代 理 人 弁理士 野 沢 睦 秋

明 細 書

1. 発明の名称

着色体質顔料組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

ゼオライト、ペントナイト、バテライト、ノントロナイト、サボナイト、カオリン、ナクライト、デフカイト、ハロイサイト、ロウ石、葉ロウ石、セリサイトの一種または二種以上から選択された平均粒径2～15μの粘土鉱物の微粉末に無機の塩処理を施し、次にこの微粉末を酸性水溶性染料の水溶液と混合することを特徴とする着色体質顔料組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は着色体質顔料組成物、詳しくは選択された粘土鉱物を使用して透明感のあるも

のから被覆力のあるものまで自由に得られるとともに鮮明な色調を呈し、且つ耐光性に優れていて経時的に変色することがなく、各種の被着色物の着色剤に適する着色体質顔料組成物を製造する方法に関するものである。

従来一般に提供されている無機顔料は特異なくすみのある色調を呈していて鮮明な色調が得にくく、また有機顔料は鮮明な色調が得られる反面人体に無害且つ耐光性に優れているものがきわめて少なく色種にも制限がある。更に塩基性染料は鮮明な色調を得ることができる反面、これを一部の特殊目的の化粧料例えば口紅以外の化粧料基剤に配合すると皮膚を染着し化粧落しがきわめて困難であり、且つ耐光性が悪く変色し易いばかりか外観色と被布色とが異なるなどの欠点がある。更にま

た、日光照射度が1～2級程度の耐光性のきわめて弱い塩基性染料を粘土鉱物に吸着させて作った顔料は塩基性染料そのものよりも耐光性に優れているが、酸性水溶性染料を粘土鉱物に吸着させて作った顔料の耐光性よりは劣っている。通常、粘土鉱物は電荷不足により電氣的に不安定な状態にあって、斯る粘土鉱物に酸性水溶性染料を吸着させた顔料は日光の照射によつて更に不安定な状態となつて耐光性を劣下するという欠点がある。

本発明はこのような従来の粘土鉱物に染料を吸着させて作られた顔料がもつ欠点を除去し、すぐれた性質の顔料を提供することを目的としたものであつて、一種または二種以上の選択された平均粒径2～15 μ の粘土鉱物の微粉末に無機の塩処理を施し、次にこの微粉

末を酸性水溶性染料の水溶液と混合することを特徴としている。

以下本発明の詳細を具体的に説明する。

本発明において使用する粘土鉱物はイオン交換能の大きいものより示すと、ゼオライト、ベントナイト、バタライト、ノントロナイト、サポナイト、カロリン、ナクライト、デフカイト、ヘロイサイト、ロウ石、葉ロウ石、セリサイトであり、平均粒径が2～15 μ 程度の微粉末を一種または二種以上混合して使用するものである。また、本発明において使用する無機の塩としてはマグネシウム、カルシウム、クロム、亜鉛、錫、バリウムなどの2価の陽イオンやアルミニウム、鉄、ジルコニウム、アンチモンなどの3価の陽イオン、或いはモリブデン、ストロンチウムなどの4価の

陽イオンからなる通常の無機の塩が例示されるが、カルシウム、バリウム、アルミニウム、ジルコニウムの塩を使用するのが好ましい。

更に、酸性水溶性染料は人体に対して無害なものであればよく、その一種または二種以上の混合系を使用する。

以上の原材料を使用した本発明に係る製造方法の概要は次の通りである。即ち、先ず0.05～5Nの無機の塩を含む5～60℃の水溶液100～1000部に10～100部の粘土鉱物微粉末の一種または二種以上を攪拌しながら徐々に添加し、15分間～3時間攪拌した後に取り出し十分に水洗してから乾燥する。次に酸性水溶性染料の0.1～10%水溶液100～1000部を10～50℃の温度範囲とし、これに前記のような無機の塩処理を施した微粉

末10～100部を攪拌しながら徐々に添加し、5分間～2時間攪拌した後に取り出し適宜の手段によつて上澄液が無色透明になるまで水洗し、次で風乾或いは40～80℃の熱風乾燥機によつて乾燥して目的とする着色体質顔料組成物を得るのである。

このようにして製造された着色体質顔料組成物は粘土鉱物の微粉末70～99.8重量%、塩0.1～15重量%、酸性水溶性染料0.05～15重量%の組成範囲よりなるものである。

ここで、鮮明な赤、黄、緑、青などの希望する色調を有する着色体質顔料組成物を得るには、イオン交換能の異なる粘土鉱物を使用し或いは酸性水溶性染料または無機の塩溶液の種類、濃度および両者の配合割合、処理温度およびpHなどを調整すればよい。また、

色調の濃淡は粘土鉱物のイオン交換能の大小と酸性水溶性染料の濃度とによって調節することができる。即ち濃い色調はイオン交換能の大きいゼオライト、ペントナイト、バテライトなどを用いることによって得られ、淡い色調はイオン交換能の小さいセリサイトなどを用いることによって得られる。或いは酸性水溶性染料の濃度を例えば0.1%程度の薄いものとするによつても淡い色調とすることができる。

尚、本発明によつて製造された着色体質顔料組成物は脆弱であり、特に粉砕工程を経ることなくそのままメークアップ化粧料基剤その他の被着色物基剤に混合し攪拌することによつて容易に微粉化されるものである。

本発明に使用される粘土鉱物は通常電荷不

足によつて電氣的に不安定な状態にあるが、無機の塩処理によつて電荷が付与され電氣的に安定した中性状態となり、粘土鉱物と酸性水溶性染料との結合を安定化するとともに、無機の塩の金属イオンと粘土鉱物の表面のOH基とが水和結合して生じた水酸化金属および粘土鉱物の欠陥格子内に侵入した金属によつて入射光線を遮断し、粘土鉱物中に吸着した酸性水溶性染料を保護して耐光性を著しく向上するものである。

以上のように本発明に従つて得られた着色体質顔料組成物は、例えばメークアップ化粧料基剤に配合したとき全く皮膚に染着せず化粧落しが容易であるばかりか、鮮明な色調を呈し且つ耐光性に優れていて経時的にも殆んど変色せずしかも外観色と塗布色とが一致し

やすいという優れた化粧料を提供するのである。また、この着色体質顔料組成物は着色力があり、且つ粘土鉱物の選択により透明感のあるものから被覆力のあるものまでが自由に得られ、しかも色程が豊富にできその選択の自由度が大きいことから、化粧料に限らず塗料、合成樹脂その他各種の被着色物の着色剤として有効に使用されるものである。

ここで、本発明によつて作られた着色体質顔料組成物のいくつかの性質を試験した結果を述べる。

第一に人体に対する安全性について、通常のラットによる皮膚刺激および毒性試験の結果何等の異常は認められず、しかも健康な女性80名の上腕内側部に対する貼布試験の結果6、24、72時間後の判定においても異常は認め

られず、その安全性は高いと判断される。

第二に色調の鮮明さについて、現在最も常用されている有機顔料の赤色226号(A)および無機顔料の赤色弁柄(B)と、0.1N塩化カルシウム水溶液で処理した100部のカオリンを酸性水溶性染料の赤色3号を2.0%含有する100mlの水溶液に添加攪拌して得られた本発明に係る赤色体質顔料(C)について日立分光光度計EPB-2型で測定した波長(μ)と反射率(%)とのグラフを図面に示す。(A)、(B)、(C)を比較すると、(C)はある一定の波長領域で吸収量が最大で且つ立上りの勾配が急激であることから最も色調が鮮明であることが判った。

第三に染着性について、酸性水溶性染料である青色1号と、100mlの0.1N塩化カルシ

ウム水溶液で処理した100部のベントナイトを青色1号の2%水溶液に添加攪拌して得られた本発明に係る青色体質顔料とを上腕内側部に $0.03\text{g}/\text{cm}^2$ の割合で塗布し、20分後市販品のポーラフレッシュナーで5回拭き取り、その面を肌面調色計(0°照射, 45°受光)を用い表色法としてハンターのL, a, b値を求めたところ表-1の結果が得られた。

表 - 1

試料 L, a, b	素肌	青色体質顔料	青色1号
L	51.7	51.5	50.2
a	9.2	9.5	-4.3
b	12.0	11.9	9.8

青色体質顔料の場合は素肌と殆ど同じで全く染着がないのに対し、青色1号の場合は緑色が皮膚に染着し内服でも顕著に観察された。

塩処理しない100部のカオリンとから得られた赤色体質顔料(d1)、dにおいて塩化バリウムに代りに塩化カルシウムを使用した赤色体質顔料(e)、0.5N塩化アルミニウム水溶液で処理した100部のカオリンを赤色2号、橙色205号をそれぞれ2.0%ずつ含有する100%の水溶液に混合して得られた体質顔料(f, g)、f, gにおいて塩処理しないカオリンを使用した体質顔料(f1, g1)、0.5N塩化カルシウム水溶液で処理した100部のカオリンを酸性染料緑色3号、緑色204号、赤色503号をそれぞれ2.0%ずつ含有する100%の水溶液に混合して得られた体質顔料(h, i, j)、h, i, jにおいて塩処理しないカオリンを使用した体質顔料(h1, i1, j1)を試料とし、これらを島津製作所特製のXF60S形キセノンテストによって光源から

第四に耐光性について、試料として、赤色221号、赤色202号、赤色204号の有機顔料および酸性水溶性染料の赤色3号と、0.5N塩化バリウム水溶液で処理した100部のベント^トナイトを酸性水溶性染料である赤色106^号を2.0%含有する600%の水溶液に混合して得られた赤色体質顔料(a)、赤色106号を2.0%含有する600%の水溶液と塩処理しない100部のベントナイトから得られた赤色体質顔料(a1)、aにおいて塩化バリウムの代りに塩化カルシウムを使用して得られた赤色体質顔料(b)、aにおいて塩化バリウムの代りに塩化アルミニウムを使用して得られた赤色体質顔料(c)、0.5N塩化バリウム水溶液で処理した100部のカオリンを赤色3号を2.0%含有する100%の水溶液に混合して得られた赤色体質顔料(d)、赤色3号を2.0%含有する100%の水溶液と

40cmの位置で12時間照射したものと照射しなかったものとの色差(ΔE)を算出したところ表-2の結果が得られた。

表 - 2

試料	ΔE	試料	ΔE
赤色221号	4.8	a	9.3
赤色202号	6.1	b	4.5
赤色204号	10.0	c	3.5
赤色3号	39.9	d	10.2
		e	5.8
a1	38.4	d1	39.2
f	4.0	f1	37.2
g	3.0	g1	27.4
h	5.6	h1	37.6
i	4.6	i1	35.9
j	6.3	j1	39.5

層色体質顔料は現在市販されている色種の少ない有機顔料と同等またはそれ以上の耐光

を有し、しかも中間の色調例えば赤紫色～赤褐色の色調が得られ色種が豊富となつてその選択幅が広くなり自由な選択を可能とするものである。

第五に、0.1 N 塩化カルシウム水溶液で処理した100部のベントナイトを赤色106号20%含有する100%の水溶液に混合して得られた赤色体質顔料の色調の経時変化を分光光度計で測定した結果を表-3に示す。

表 - 3

経日数 L.a.b.	直 後	40℃1ヶ月後	40℃2ヶ月後
L	69.0	68.6	68.8
a	42.8	42.6	42.7
b	-5.2	-5.2	-5.1

これより本発明による着色体質顔料は経時による変色が殆どなく安定していることが判る。

更に、後述の実施例1に示す着色体質顔料

これより本発明による着色体質顔料を配合した水おしろいは粘土鉱物の種類によって透明感のみを変動させることができ、官能的にも非常に優れたものであることが判る。

次に本発明の実施例を示す(配合割合は重量部)。

〔実施例 1.〕

0.1 N 塩化カルシウム水溶液600%に平均粒径2μのベントナイト微粉末100gを添加し、ジェットアジタによって1時間混合攪拌した後に通心沈降させ、1000%の精製水で10回デカンテーションを繰返してから乾燥させる。酸性水溶性染料である赤色3号と黄色4号とを2:1の割合で混合した20%染料水溶液600%に前記の塩処理をしたベントナイトを添加し、10分間ライカイ機で攪拌した後に通

心沈降させ、上澄液が透明になるまでデカンテーションを繰返し、次で着色されたベントナイトを取り出し70℃の熱風乾燥機で乾燥して着色体質顔料98gを得る。

A〔純 水 8.1部

B { 着色体質顔料 5部
酸化チタン 1部

C { カルボキシメチルセルローズ 3部
ベントナイト 10部

常温で純水Aをジェットアジタで攪拌しながらBを添加して15分間攪拌し、その後Cを添加して30分間攪拌し取出して容器に充填し水おしろいとした。

〔実施例 2〕

0.1 N 塩化カルシウム水溶液600%に平均粒径2μのカオリン微粉末100gを添加し、

表 - 4

官能評価項目	I			II			III		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
肌へのつき具合	89	6	588	8	438	2537			
色味ののり具合	80	11	980	10	1044	1937			
透 明 度	96	2	275	17	818	3448			
塗布色と外観色の一貫性	86	9	583	11	613	5334			
経 時 変 色	92	4	490	6	421	3544			
総 合 評 価	87	12	183	9	832	1652			

A:非常によい B:かなりよい C:普通

ジェットアジタによつて1時間混合攪拌した後に遠心沈降させ、1000 μ の精製水で10回デカンテーションを繰返してから乾燥させる。以下実施例1と同様に染料水溶液で着色処理し、水洗し乾燥して着色体質顔料98 ϕ を得る。以下実施例1と同様な配合割合、製法によつて水しろいとした。

〔実施例 3〕

60 $^{\circ}$ Cに保持した1N塩化アルミニウム水溶液300 μ に平均粒径5 μ のセリサイト微粉末とカオリン微粉末とを50 ϕ ずつ添加し、ジェットアジタによつて30分間混合攪拌した後に遠心沈降させ、上澄液が透明になるまでデカンテーションを繰返してから乾燥させる。酸性水溶性染料である赤色201号、黄色203号を1:1の割合で混合した混合物の5 ϕ 染料

Bを少量ずつ攪拌しながら添加し、添加終了後更に10分間攪拌し、その後ゆるやかに攪拌しながら取出し、容器に充填してクリームコンパクトファンデーションとした。

〔実施例 4〕

60 $^{\circ}$ Cに保持した0.3N塩化アルミニウム水溶液500 μ にベントナイト20 ϕ とセリサイト80 ϕ とを添加し、ジェットアジタによつて20分間混合攪拌した後に遠心沈降させ、上澄液が透明になるまでデカンテーションを繰返してから乾燥させる。次に、50 $^{\circ}$ Cに保持した酸性水溶性染料赤色106号と黄色4号とを1:2の比率に混合した3 ϕ 染料水溶液200 μ を50 $^{\circ}$ Cに保持して前記の塩処理をしたベントナイトとセリサイトとの混合物を添加し、10分間ジェットアジタで攪拌した後に取出して遠心沈

水溶液300 μ に前記の塩処理をしたセリサイト^とカオリンとの混合物を添加し、5分間ジェットアジタで攪拌した後に取出して遠心沈降させ、上澄液が透明になるまでデカンテーションを繰返し、熱風乾燥機で乾燥させ着色体質顔料98.3 ϕ を得る。

A	スクワラン	30部
	パーセリン	18部
	固形パラフィン	6部
	ステアリン酸	1.1部
	脱臭蜜ロウ	10部
B	亜鉛華	5部
	タルク	5部
	着色体質顔料	25部

容量2Lの溶解缶内でAを80 $^{\circ}$ Cで溶解した後、

降させ、上澄液が透明になるまでデカンテーションを繰返してから乾燥させ着色体質顔料96.6 ϕ を得る。

A	タルク	72.5部
	カオリン	5.0部
	酸化チタン	0.5部
	炭酸マグネシウム	5.0部
	着色体質顔料	15.0部
B	スクワラン	2.0部

Aをヘンシルミキサで5分間混合し、次にヘンシルミキサ内を40 $^{\circ}$ CとしてBを添加し、8分間混合攪拌した後に30 $^{\circ}$ Cまで冷却してヘンシルミキサより取出し、ブローシフタで均質処理し容器に充填して製品フェースパウダーとした。

前記実施例1、2、3、4によつて作られた着色

体質顔料をそれぞれ A、B、C、D とし、無機
の塩処理をしなかった粘土鉱物を用い実施
例 1、2、3、4 に準じて作った着色体質顔料をそ
れぞれ A1、B1、C1、D1 とし、これらを前記
と同様にして色差 (ΔE) を算出したところ表
- 5 の結果が得られた

表 - 5

試 料	ΔE	試 料	ΔE
A	4.7	A 1	3 5.4
B	4.1	B 1	3 7.2
C	4.3	C 1	3 9.7
D	5.3	D 1	4 1.3

4. 図面の簡単な説明

図面は有機顔料である赤色 226 号 (A) と
無機顔料である赤色 弁柄 (B) と酸性水溶性染
料である赤色 3 号を 2.0 % 含有する 100 μ の
水溶液と 0.1 N 塩化カルシウム水溶液とで 100
部のカオリンを処理して得られた赤色体質顔
料 (C) との日立分光光度計 EPR-2 型で測定
した波長 ($m\mu$) と反射率 (%) のグラフである。

出願人 ポーラ化成工業株式会社

代理人 野 沢 隆 秋

この表よりして無機の塩処理することによっ
て耐光性を著しく向上させることが判る。

